

Rec'd PCT/PTO 08 DEC 2004
PCT/JP03/07529

10/516296

13.06.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 01 AUG 2003

WIPD PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 6月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-177036

[ST. 10/C]: [JP2002-177036]

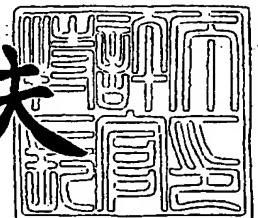
出 願 人
Applicant(s): ダイキン工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3056722

【書類名】 特許願

【整理番号】 38402JP

【提出日】 平成14年 6月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D213/00
C07D233/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘3番地 ダイキン工業株式会社
内

【氏名】 足達 健二

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘3番地 ダイキン工業株式会社
内

【氏名】 黒木 克親

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘3番地 ダイキン工業株式会社
内

【氏名】 坂巻 優子

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706711

【プルーフの要否】 要

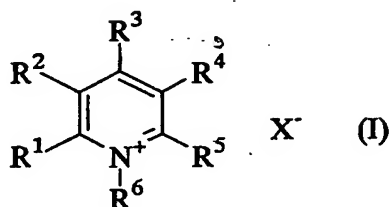
【書類名】 明細書

【発明の名称】 常温溶融塩及びその製造方法

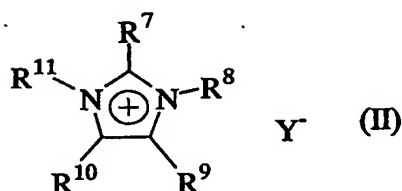
【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 (I) 及び式 (II) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる常温溶融塩

【化1】



【化2】



(式中、R¹～R⁵、R⁷、R⁹及びR¹⁰は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアラルキルオキシ基を表し、R⁸はアルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、R⁶及びR¹¹は、同一又は異なって、それぞれ、少なくとも1つの水素がフッ素で置換された炭素数1～10のアルキル基を表し、X⁻及びY⁻は、同一又は異なって、それぞれブレンステッド酸の共役塩基を表す)。

【請求項2】 R¹～R⁵、R⁷、R⁹及びR¹⁰が、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はハロアルキル基を表し、R⁸がアルキル基を表し、R⁶及びR¹¹が、同一又は異なって、それぞれ、式：-CH₂

R¹²で示される基 (R¹²は、少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～9のアルキル基を表す) である請求項1に記載の常温溶融塩。

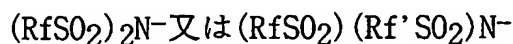
【請求項3】 式(I)で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる請求項1又は2に記載の常温溶融塩。

【請求項4】 式(II)で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる請求項1又は2に記載の常温溶融塩。

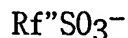
【請求項5】 式(I)で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体である有機塩、及び式(II)で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる請求項1又は2に記載の常温溶融塩。

【請求項6】 常温で固体である有機塩がすべて異なる対アニオンを有している請求項1～5のいずれかに記載の常温溶融塩。

【請求項7】 2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる請求項6に記載の常温溶融塩であり、一方の有機塩が一般式:



(式中、Rf及びRf'は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す)
で表される対アニオンを有し、他方の有機塩が一般式:



(式中、Rf''はポリフルオロアルキル基を表す)
で表される対アニオンを有しているもの。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の常温溶融塩を含有する電解液。

【請求項9】 請求項8に記載の電解液、正極、負極、及びセパレータを含有する電池。

【請求項10】 非水系リチウム二次電池である請求項9に記載の電池。

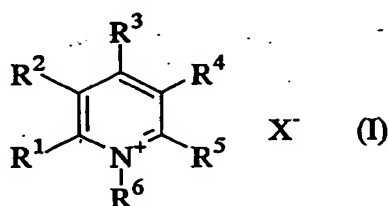
【請求項11】 請求項1～7のいずれかに記載の常温溶融塩からなる有機

反応溶媒。

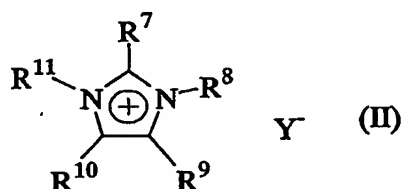
【請求項 12】 請求項 1～7 のいずれかに記載の常温溶融塩からなる抽出溶媒。

【請求項 13】 式 (I) 及び式 (II) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも 2 種類の常温で固体である有機塩を混合することを特徴とする常温溶融塩の製造方法：

【化 3】



【化 4】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアラルキルオキシ基を表し、 R^8 はアルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 R^6 及び R^{11} は、同一又は異なって、それぞれ、少なくとも 1 つの水素がフッ素で置換された炭素数 1～10 のアルキル基を表し、 X^- 及び Y^- は、同一又は異なって、それぞれブレンステッド酸の共役塩基を表す)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、常温で固体の有機塩を混合してなる常温溶融塩、その製造方法、及び該常温溶融塩の用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

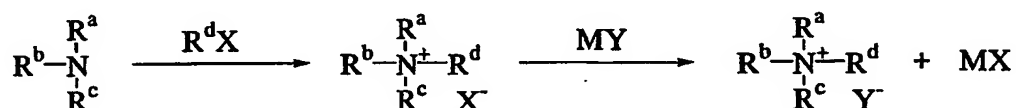
常温溶融塩は、比較的高い導電率や広い電位窓をもち、不燃性、不揮発性という従来の電解液系とは異なるユニークな特性を有することから電池電解液としての可能性が検討されている。また、常温溶融塩は極性が高く、多くの有機、無機化合物を溶かすので、環境に優しいグリーンな溶媒として、有機、無機反応、触媒反応、生化学的反應、液-液抽出分離、電気化学などの分野への適用も検討されている。

【0003】

一方、これら常温溶融塩の合成方法は、一般的に二つのステップからなっている。第一ステップは第四級化反応、続く第二ステップは、アニオン交換である。例えばイミダゾール誘導体にハロゲン化アルキルを反応させてイミダゾリウム塩とした後、適切な溶融塩形成能のあるアニオンに交換する方法である。

【0004】

【化5】



【0005】

しかしながら、常温溶融塩は液体であるが揮発性がなく蒸留ができないため、精製方法に問題がある。例えば、上記式の副生成物である塩 (MX) を効率よく分離するには高価な銀塩を利用する方法 (J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992), 965) や、溶解性の違いを利用する方法 (特開平8-259543号公報) などいくつか提案されているが、いずれもコストや効率面において欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、常温で固体の有機塩を混合してなる常温溶融塩及びその製造方法、該常温溶融塩を含む電池電解液、並びに該常温溶融塩からなる有機反応溶媒又は抽出溶媒を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、下記の常温溶融塩によりその目的を達成しうることを見出した。

【0008】

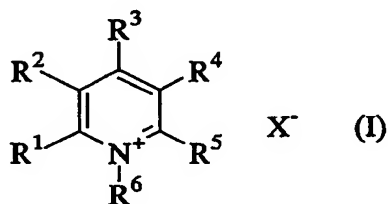
すなわち、本発明は、下記の項1～項13に関する。

【0009】

項1. 式 (I) 及び式 (II) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる常温溶融塩：

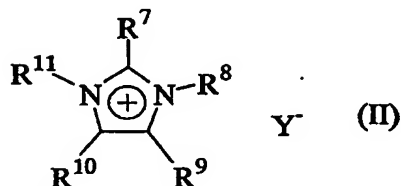
【0010】

【化6】



【0011】

【化7】



【0012】

(式中、R¹～R⁵、R⁷、R⁹及びR¹⁰は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基

、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアラルキルオキシ基を表し、 R^8 はアルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 R^6 及び R^{11} は、同一又は異なって、それぞれ、少なくとも1つの水素がフッ素で置換された炭素数1～10のアルキル基を表し、 X^- 及び Y^- は、同一又は異なって、それぞれプレンステッド酸の共役塩基を表す)。

【0013】

項2. R^1 ～ R^5 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} が、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はハロアルキル基を表し、 R^8 がアルキル基を表し、 R^6 及び R^{11} が、同一又は異なって、それぞれ、式： $-CH_2R^{12}$ で示される基 (R^{12} は、少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～9のアルキル基を表す) である項1に記載の常温溶融塩。

【0014】

項3. 式 (I) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる項1又は2に記載の常温溶融塩。

【0015】

項4. 式 (II) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる項1又は2に記載の常温溶融塩。

【0016】

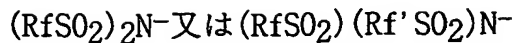
項5. 式 (I) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体である有機塩、及び式 (II) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる項1又は2に記載の常温溶融塩。

【0017】

項6. 常温で固体である有機塩がすべて異なる対アニオンを有している項1～5のいずれかに記載の常温溶融塩。

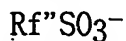
【0018】

項7. 2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる項6に記載の常温溶融塩であり、一方の有機塩が一般式：



(式中、Rf及びRf'は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す)

で表される対アニオンを有し、他方の有機塩が一般式：



(式中、Rf''はポリフルオロアルキル基を表す)

で表される対アニオンを有しているもの。

【0019】

項8．項1～7のいずれかに記載の常温溶融塩を含有する電解液。

【0020】

項9．項8に記載の電解液、正極、負極、及びセパレータを含有する電池。

【0021】

項10．非水系リチウム二次電池である項9に記載の電池。

【0022】

項11．項1～7のいずれかに記載の常温溶融塩からなる有機反応溶媒。

【0023】

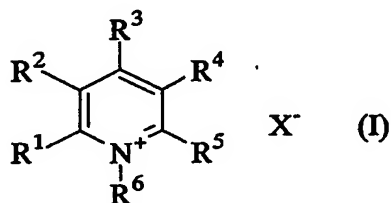
項12．項1～7のいずれかに記載の常温溶融塩からなる抽出溶媒。

【0024】

項13．式(I)及び式(II)で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合することを特徴とする常温溶融塩の製造方法：

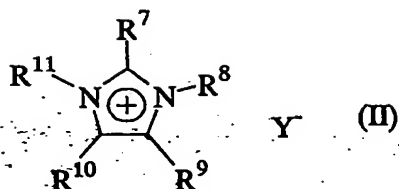
【0025】

【化8】



【0026】

【化9】



【0027】

(式中、R¹～R⁵、R⁷、R⁹及びR¹⁰は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアラルキルオキシ基を表し、R⁸はアルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、R⁶及びR¹¹は、同一又は異なって、それぞれ、少なくとも1つの水素がフッ素で置換された炭素数1～10のアルキル基を表し、X⁻及びY⁻は、同一又は異なって、それぞれブレンステッド酸の共役塩基を表す)。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明における常温とは、20℃から30℃程度の温度範囲内を意味する。本発明における常温で固体である有機塩とは、20℃から30℃程度の温度範囲内で固体となる有機塩を意味し、常温溶融塩とは、20℃から30℃程度の範囲内で液体となる有機塩をいう。なお、上記に示す温度はいずれも常圧下での温度を表す。

【0029】

本発明において、常温で固体の有機塩を混合することにより結晶析出点降下（凝固点降下）が生じ、常温で液体の混合有機塩（常温溶融塩）を与える。

【0030】

具体的には、本発明の常温溶融塩は、式(I)及び式(II)で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合して得ることができる。

【0031】

また、本発明の常温溶融塩は、式 (I) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合して得ることができる。

【0032】

また、本発明の常温溶融塩は、式 (II) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合して得ることができる。

【0033】

さらに、本発明の常温溶融塩は、式 (I) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体である有機塩、及び式 (II) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体である有機塩を混合して得ることができる。

【0034】

式 (I) 及び (II) の $R^1 \sim R^{11}$ は前記に定義される通りであるが、その具体例を下記に示す。

【0035】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

【0036】

アルキル基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。好ましくは、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、ネオペンチル、イソヘキシル等の直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基が例示される。

【0037】

シクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～10のシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の炭素数3～6のシクロアルキル基が例示される。

【0038】

複素環基としては、例えば、単環の窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる

群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を有する3～6員の脂肪族又は芳香族複素環基が挙げられる。具体的には、アジリジニル、ピロリジニル、ピペリジル、ピペラジニル、モルホリニル、テトラヒドロピラニル、ピリジル、フリル、チエニル等が例示される。複素環基には、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル、エチル等のアルキル基；トリフルオロメチル等のハロアルキル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；フェニル等のアリール基等の置換基が結合していてもよい。

【0039】

ハロアルキル基としては、例えば、少なくとも1つの水素がハロゲン原子で置換されたアルキル基が挙げられる。好ましくは、少なくとも1つの水素がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、トリクロロエチル、テトラフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシル、2-（パーフルオロオクチル）エチル、1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピル、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル等が例示される。より好ましくは、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、トリクロロエチル、テトラフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル等の少なくとも1つの水素がフッ素原子で置換された炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられる。

【0040】

アラルキル基としては、例えば、炭素数7～10のアラルキル基が挙げられる。具体的には、2-フェニルエチル、ベンジル、1-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル等が例示される。

【0041】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が例示される。アリール基は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル、エチル等のアルキル基；トリフルオロメチル等のハロアルキル基；メトキシ、エトキシ等のアルコ

キシ基；フェニル等のアリール基等の置換基が結合していてもよい。

【0042】

アルコキシ基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルコキシ基が挙げられる。好ましくは、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等の直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルコキシ基が例示される。

【0043】

アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基が挙げられる。

【0044】

アラルキルオキシ基としては、例えば、炭素数7～10のアラルキルオキシ基が挙げられる。具体的には、2-フェニルエチルオキシ、ベンジルオキシ、1-フェニルエチルオキシ、3-フェニルプロピルオキシ、4-フェニルブチルオキシ等が例示される。

【0045】

R⁶及びR¹¹における少なくとも1つの水素がフッ素で置換された炭素数1～10のアルキル基とは、例えば、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のポリフルオロアルキル基等が挙げられる。具体的には、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基としては、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘプチル等が例示され、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のポリフルオロアルキル基としては、CF₃CH₂、CF₃CF₂CH₂、CF₃CF₂CF₂CH₂、CF₃CF₂(CH₂)₆、HCF₂CF₂CH₂、HCF₂CF₂CF₂CH₂、H(CF₂)₆CH₂、CF₃CHFCH₂、(CF₃)₂CH、(CF₃)₂CHCH₂、(CF₃)₂C(CH₃)CH₂等が例示される。

【0046】

とりわけ、好ましいR⁶及びR¹¹としては、式： $-\text{CH}_2\text{R}^{12}$ （R¹²は、少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～9のアルキル

基を表す) で示される基が挙げられる。R¹²としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、CF₃CF₂(CH₂)₅、HCF₂CF₂、H(CF₂)₄、H(CF₂)₆、(CF₃)₂CH、CF₃CHFCH₂等の少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のものがより好ましい。

【0047】

共役塩基を生成するプレnstेटド酸としては、例えば、硫酸、モノメチル硫酸、モノエチル硫酸などの硫酸とそのモノエステル；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、クロロスルホン酸、フルオロスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、一般式：Rf''SO₃H (式中、Rf''はポリフルオロアルキル基を表す) で示される酸等のスルホン酸；一般式：(RfSO₂)₂NH又は(RfSO₂)(Rf'SO₂)NH (式中、Rf及びRf'は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す) で示されるスルホン酸イミド；ギ酸、酢酸、酪酸、吉草酸、トリフルオロ酢酸、パーフルオロ酪酸、パーフルオロオクタン酸、3H-オクタフルオロ酪酸、トリクロロ酢酸等のカルボン酸；HB(OCOCF₃)₄、HB(OCOC₂F₅)₄、HBPh₄、HB(C₆F₅)₄、HB(p-CF₃C₆H₄)₄、HB[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]、HC(SO₂CF₃)₃、HC(SO₂C₂F₅)₃等の有機酸；HBF₄、HPF₆、HSbF₆、HAsF₆、HBCl₄、HBCl₃F、HSbCl₆、HSbCl₅F、HClO₄、HNO₃、HAICl₄、HAICl₇等の無機酸等の強い酸性度のプレnstेटド酸を例示することができる。

【0048】

ここで、Rf、Rf' 及びRf''で示されるポリフルオロアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、或いは少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、トリフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル等が例示される。

【0049】

一般式：Rf''SO₃Hで示される酸の具体例としては、C₄F₉SO₃H、CF₃SO₃H、CF₃CF₂SO₃H、CF₃CH₂SO₃H、HCF₂CF₂CH₂SO₃H、C₆F₁₃SO₃H、HCF₂CF₂CF₂CF₂SO₃H等が例示される。

【0050】

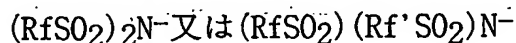
スルホン酸イミドの具体例としては、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NH}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NH}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NH}$ 等が例示される。

【0051】

本発明の常温溶融塩の原料である常温で固体である有機塩は、すべて異なる対アニオン（プレnstेटド酸の共役塩基）を有していてもよい。

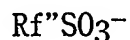
【0052】

また、常温溶融塩が2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる場合、2種類の有機塩としては、一方の有機塩が一般式：



（式中、Rf及びRf'は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す）

で表される対アニオンを有し、他方の有機塩が一般式：



（式中、Rf''はポリフルオロアルキル基を表す）

で表される対アニオンを有しているものが例示される。

【0053】

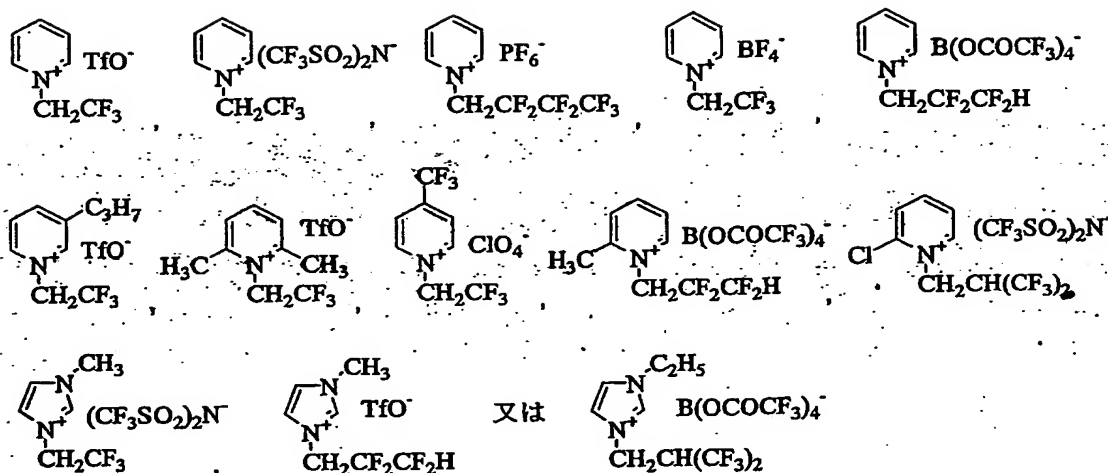
本発明の原料である有機塩として好ましくは、式（I）及び式（II）におけるR¹～R⁵、R⁷、R⁹及びR¹⁰が、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はハロアルキル基を表し、R⁸がアルキル基を表し、R⁶及びR¹¹が、同一又は異なって、それぞれ、式： $-\text{CH}_2\text{R}^{12}$ で示される基（R¹²は、少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～9のアルキル基を表す）で表される有機塩が挙げられる。

【0054】

本発明の原料である有機塩として、より好ましくは以下のものが例示される。

【0055】

【化10】



【0056】

本発明の常温溶融塩の原料である式 (I) 又は式 (II) で表される有機塩は、例えば、Inorg. Chem. (1996) 35, 1168、Bull. Chem. Soc. Jpn., (1991) 64, 2008等に記載の方法を用いて合成することができる。これらの化合物は、常温では固体であるため洗浄、再結晶等の簡便な操作で有機物、無機物等の不純物を除くことができ、極めて精製が容易である。そのため、これらの有機塩を原料として純度の高い本発明の常温溶融塩を得ることができる。

【0057】

本発明の常温溶融塩の製造にあたり、式 (I) 及び式 (II) で表される有機塩の配合比は、特に限定されるものではなく、混ぜ合わせて均一な液体となる配合比を適宜選択できる。

【0058】

有機塩の混合方法は特に限定はなく、乳鉢を用いて混合する方法、攪拌機で混合する方法、又は加熱しながら混合する方法等の公知の方法を採用することができる。また、本発明の常温溶融塩を非水系電池の電解質等に用いる場合は、水分の混入を避けるため、乾燥雰囲気下で混合することが好ましい。

【0059】

本発明の常温溶融塩は、蒸気圧がほとんどなく、耐熱性が高く、凝固点が低い。そのため液体状態の温度範囲が広く、イオン伝導性が高く、しかも、分子内にフッ素

を含有しているため、難燃性が高くなり低粘度であるという特徴を有する。

【 0 0 6 0 】

本発明の常温溶融塩は、上記の特性を有するため、リチウムイオン（一次または二次）電池の電解質又は電解液として単独で、若しくは通常電解液に用いられる溶媒と混合して用いることができる。通常電解液に用いられる溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル等の公知の非水有機溶媒が挙げられる。この溶媒に、本発明の常温溶融塩を電解質又は電解液の一部として加えて電解液とすることができる。また、本発明の常温溶融塩からなる電解液に、 LiPF_6 , $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_3\text{F}_7)_2$, LiAsF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$, $\text{LiB}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$, LiBPh_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $\text{LiB}(\text{p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4$ 等のリチウム塩を電解質として加えて用いることもできる。これらの電解質の濃度は特に限定されるものではないが、通常 0.5 mol/l から 1.5 mol/l が実用的であり、この電解液は当然のことながら、水分が 10 ppm 以下のものを用いることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

上記電解質および本発明の常温溶融塩は、例えば文献J. Electrochem. Soc., (2000) 147, 34に記載されるように、リチウムイオン伝導性を有する非水溶液用電解質として、及びこれをポリマーマトリックスで固定したゲル電解質として用いることができる。

【 0 0 6 2 】

本発明の常温溶融塩は、混合する前の有機塩が常温で固体であるため再結晶などの精製が可能となり、精製後は不純物として無機塩を全く含まないので、高い純度が要求されるリチウムイオン（一次または二次）電池電解質又は電解液として好適に使用できる。リチウムイオン（一次または二次）電池の正極、負極、セパレータなどは、公知のものがそのまま使用できる。

【 0 0 6 3 】

電池の形状としては、例えば、円筒型、角型、コイン型、フィルム状等を挙げることができる。

【0064】

負極材料としては、例えば、リチウム金属およびその合金、リチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素材料や高分子材料、金属酸化物などのリチウムインターカレート化合物等が挙げられる。

【0065】

正極材料としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物や、高分子材料等が挙げられる。

【0066】

セパレータとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等の高分子材料の多孔膜や、本発明の電解液を吸蔵して固定化する高分子材料（いわゆるゲル電解質）等を用いることができる。

【0067】

集電体の材料としては、例えば、銅、アルミ、ステンレススチール、チタン、ニッケル、タングステン銅、炭素材料等が用いられ、その形状は、箔、網、不織布、パンチドメタル等が挙げられる。

【0068】

また、本発明の常温溶融塩は、種々の有機合成反応の溶媒として用いることができる。本発明の常温溶融塩は水への溶解性が低く、特に、常温溶融塩を構成する有機塩の対アニオンを、 $\text{Rf}''\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{RfSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{RfSO}_2)(\text{Rf}'\text{SO}_2)\text{N}^-$ （ Rf 、 Rf' 及び Rf'' は前記に定義される通りである）、 Ph_4B^- 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{B}^-$ 、 $[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\text{B}^-$ 等とした場合は、水に対する溶解性が極端に低下する。そのため、例えば、水相及び本発明の常温溶融塩からなる二相系反応場を構築することが可能となる。また、本発明の常温溶融塩は、極性の低い有機溶媒（例えば、トルエン、酢酸エチル、ジエチルエーテル等）に難溶性であるため、有機溶媒／水／常温溶融塩からなる三相系反応場の構築も可能となる。また、本発明の常温溶融塩は耐熱性が高いため、広い温度範囲において反応条件を選択することも可能である。さらに、後述するように、本発明の常温溶融塩は、反応溶媒とし

て用いた後、引き続き分離精製の抽出溶媒としても利用できる。

【0069】

また、本発明の常温溶融塩は、有機合成反応における分離精製の抽出溶媒として用いることができる。例えば、触媒（例えば、金属触媒等）を用いた反応混合液の後処理工程において、反応溶媒を留去した後、残渣にエーテル及び本発明の常温溶融塩を加えると、反応生成物はエーテル相に保持され、金属触媒は本発明の常温溶融塩相に保持される二相系となる。そのため、生成物と触媒との分離精製が極めて容易となる。しかも、反応によっては、常温溶融塩に保持される触媒は活性を失うことなくリサイクル使用が可能となるため、本発明の常温溶融塩は環境調和型溶剤としても極めて有用である（例えば、化学、vol.56, No.5, (2001)を参照）。

【0070】

さらに、本発明の常温溶融塩は、上述したように耐熱性が高く液体状態の温度範囲が広く、イオン伝導性が高いため、メッキの電解液としても利用できる。

【0071】

【発明の効果】

本発明の常温溶融塩は、常温で固体の有機塩を混合して製造される常温で液状となる混合有機塩である。原料の有機塩は常温で固体であるため、再結晶等で精製し容易に有機塩の純度を高めることができる。該有機塩を混合することにより高い純度をもつ本発明の常温溶融塩を得ることができる。

【0072】

本発明の常温溶融塩は、単一組成の常温溶融塩に比し、凝固点（結晶析出点）が飛躍的に低下し、広い温度範囲で液体状態を維持できるため、広範な用途への応用が期待される。また、常温で固体の有機塩の種類や配合比を調節することにより、単一組成の常温溶融塩では達成できなかった、種々の用途に応じたバリエーションに富んだ常温溶融塩を製造することができる。

【0073】

以上の性質を有する本発明の常温溶融塩は、高い純度が要求される非水系電池の電解液又は電解液として好適に利用できる。しかも、本発明の常温溶融塩は凝

固点が極めて低いため、低温特性に優れた電池を製造することができる。

【0074】

また、本発明の常温溶融塩は、種々の有機合成反応の溶媒、有機合成における分離精製用の抽出溶媒として用いることもできる。

【0075】

さらに、本発明の常温溶融塩は、耐熱性が高く液体状態の温度範囲が広く、イオン伝導性が高いため、種々のメッキの電解液としても利用できる。

【0076】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

A. 常温で固体の有機塩の合成

参考例 1

1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成。

【0077】

3-メチルピリジン (5 mmol、487 μ L) 及び 2, 2, 2-トリフルオロエチル トリフルオロメタンスルホネート (5 mmol、1.16 g) を 1, 1, 1-トリクロロエタン (2 mL) 中で 1.5 時間加熱還流した。層分離した反応溶液を分液し、生成物を 1, 1, 1-トリクロロエタン (2 mL) で洗浄し、真空乾燥することにより、茶色固体を得た (865 mg、53.2%)。融点: 67.7-68.9 $^{\circ}$ C。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 2.55 (s, 3H), 5.29 (q, $J=8.2$, 2H), 8.04 (dd, $J=6.2$, 8.0, 1H), 8.50 (d, $J=8.0$, 1H), 8.62 (d, $J=6.2$, 1H), 8.64 (s, 1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ -78.08 (s, 3F), -70.46 (t, $J=8.2$, 3F)。

参考例 2

1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成。

【0078】

参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 99 %。融点: 100.0-101.0℃。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 2.68 (s, 3H), 5.29 (q, $J=8.5$, 2H), 7.96 (d, $J=6.5$, 2H), 8.62 (d, $J=6.5$, 2H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ -78.11 (s, 3F), -70.80 (t, $J=8.5$, 3F).

参考例 3

1-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)-2-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成。

【0079】

参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 99 %。融点: 79.0-80.5℃。

$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ 3.09 (s, 3H), 5.71 (t, $J=15.6$, 2H), 6.76 (tt, $J=5$ 2.2, 4.7, 1H), 8.18-9.19 (m, 4H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (アセトン- d_6): δ -137.71 (dt, $J=4.3$, 52.2, 2F), -120.80~-120.50 (m, 2F), -78.25 (s, 3F).

参考例 4

1-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)イミダゾリウム トリフルオロメタンスルホネートの合成。

【0080】

参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 94 %。融点: 51.0-51.9℃。

$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ 4.15 (s, 3H), 5.42 (q, $J=8.6$, 2H), 7.85-7.95 (m, 2H), 9.34 (s, 1H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (アセトン- d_6): δ -79.18 (s, 3F), -71.53 (t, $J=8.6$, 3F).

参考例 5

1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]アミドの合成。

参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から合成した 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (4.8 mmol)

1、1.50 g) と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (4.8 mmol、1.38 g) を水 (7.2 mL) 中で 70℃、4 時間加熱した。層分離した反応溶液を分液し、生成物を 1, 1, 1-トリクロロエタン (2 mL) 及び水 (2 mL) で洗浄し、真空乾燥することにより、白色固体を得た (1.87 g、88%)。融点: 38.3-38.8℃。

$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ 5.93 (q, $J=8.2$, 2H), 8.43-9.50 (m, 5H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (アセトン- d_6): δ -78.97 (s, 6F), -70.91 (t, $J=8.2$, 3F).

参考例 6

1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミドの合成。

【0081】

参考例 5 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 71.9%。融点: 60.3-61.1℃。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 2.71 (s, 3H), 5.27 (q, $J=8.2$, 2H), 7.98 (d, $J=6.5$, 2H), 8.59 (d, $J=6.5$, 2H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ -78.95 (s, 6F), -70.79 (t, $J=8.2$, 3F).

B. 本発明の常温溶融塩の製造

実施例 1

乾燥雰囲気下、乳鉢に 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (3 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (3 mg) を十分混ぜ合わせるにより、常温で無色透明の液体を得た。

【0082】

実施例 2

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (3 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホ

ニル] アミド (3 mg) を混ぜ合わせるにより、常温で淡黄色透明の液体を得た。

【0083】

実施例 3

実施例 1 の方法に従い、1- (2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル) -2-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (3 mg) と 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (3 mg) を混ぜ合わせるにより、常温で無色透明の液体を得た。

【0084】

実施例 4

実施例 1 の方法に従い、1-メチル-3- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) イミダゾリウム トリフルオロメタンスルホネート (3 mg) と 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (3 mg) を混ぜ合わせるにより、常温で淡黄色透明の液体を得た。

【0085】

実施例 5

実施例 1 の方法に従い、1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (3 mg) と 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -4-メチルピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (3 mg) を十分混ぜ合わせるにより、常温で淡黄色透明の液体を得た。

【0086】

実施例 6

実施例 1 の方法に従い、1- (2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル) -2-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (3 mg) と 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -4-メチルピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (3 mg) を十分混ぜ合わせるにより、

常温で無色透明の液体を得た。

【0087】

実施例 7

乾燥雰囲気下、乳鉢に 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-メチル
ピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (3 mg)、1-(2, 2, 2-
トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニ
ル] アミド (3 mg)、及び 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メ
チルピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (3 mg
) を十分混ぜ合わせるにより、常温で無色透明の液体を得た。

【0088】

実験例 1 (凝固点の測定)

実施例 1~7 で得られた常温溶融塩の凝固点の測定を行った。測定は、常温溶
融塩をアルゴン雰囲気下の密閉容器に入れ、 $-2 \sim -3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して行い、
常温溶融塩が結晶化した時の温度を凝固点とした。測定結果を表 1 に示す。

【0089】

【表 1】

表 1 各常温溶融塩の凝固点

実施例	凝固点 ($^{\circ}\text{C}$)
1	-87
2	-60
3	-78
4	-85
5	-72
6	-72
7	<-90

【0090】

表1に示すように、各常温溶融塩は極めて低い凝固点を示すことが分かった。

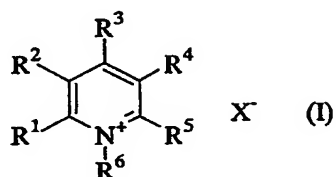
【書類名】 要約書

【要約】

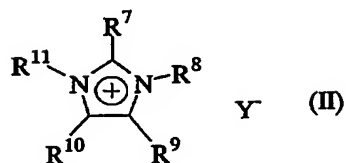
【課題】 本発明は、常温で固体の有機塩を混合してなる常温溶融塩及びその製造方法、該常温溶融塩を含む電池電解液、並びに該常温溶融塩からなる有機反応溶媒又は抽出溶媒を提供する。

【解決手段】 本発明は、式 (I) 及び式 (II) で表される有機塩からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られる常温溶融塩：

【化1】



【化2】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基等を表し、 R^8 はアルキル基、シクロアルキル基等を表し、 R^6 及び R^{11} は、同一又は異なって、それぞれ、少なくとも1つの水素がフッ素で置換された炭素数1～10のアルキル基を表し、 X^- 及び Y^- は、同一又は異なって、それぞれブレンステッド酸の共役塩基を表す) に関する。

【選択図】 なし

特願 2002-177036

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月22日

新規登録

住 所
氏 名

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
ダイキン工業株式会社